

대한민국 특허청

KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

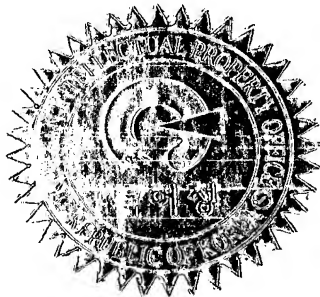
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 10-2003-0021091
Application Number

출원년월일 : 2003년 04월 03일
Date of Application APR 03, 2003

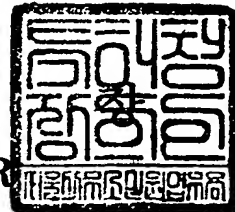
출원인 : 한국기계연구원
Applicant(s) KOREA INSTITUTE OF MACHINERY & MATERIALS



2003 년 06 월 17 일

특 허 청

COMMISSIONER



[TRANSLATION]

KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

Application Number: Patent Application No. 10-2003-0021091

Date of Application: April 3, 2003

Applicant(s): KOREA INSTITUTE OF MACHINERY & MATERIALS

June 17, 2003

COMMISSIONER (sealed)

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.04.03
【발명의 명칭】	단결정이나 단결정 배향성을 지니는 금속표면에 전기도금되어 이축집합조직을 갖는 합금 또는 금속 도금층 및 그 제조방법
【발명의 영문명칭】	PURE METAL OR ALLOY LAYER WITH BIAXIAL TEXTURE ELECTROPLATED ON THE SURFACE OF METAL WITH CRYSTAL ORIENTATION SIMILAR TO SINGLE CRYSTAL, MANUFACTURING METHOD THEREOF
【출원인】	
【명칭】	한국기계연구원
【출원인코드】	3-1999-902348-1
【대리인】	
【성명】	홍성철
【대리인코드】	9-1998-000611-7
【포괄위임등록번호】	1999-029437-5
【발명자】	
【성명의 국문표기】	유재무
【성명의 영문표기】	YOO, JAI MOO
【주민등록번호】	631230-1055211
【우편번호】	641-777
【주소】	경상남도 창원시 상남동 대동아파트 118-2001
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김영국
【성명의 영문표기】	KIM, YOUNG-KUK
【주민등록번호】	730220-1912615
【우편번호】	656-804
【주소】	경상남도 거제시 신현읍 문동리 281-3번지
【국적】	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 고재웅
【성명의 영문표기】 KO, JAE-WOONG
【주민등록번호】 640830-1001610
【우편번호】 641-091
【주소】 경상남도 창원시 남양동 한림엘리시온 APT 101-601
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 이규환
【성명의 영문표기】 LEE, KYU-HWAN
【주민등록번호】 650708-1042511
【우편번호】 641-180
【주소】 경상남도 창원시 반림동 현대APT 104-801
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 장도연
【성명의 영문표기】 CHANG, DO YON
【주민등록번호】 540128-1030321
【우편번호】 641-784
【주소】 경상남도 창원시 용호동 롯데아파트 10-403
【국적】 KR

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
 홍성철 (인)

【수수료】

【기본출원료】	20 면	29,000 원
【가산출원료】	12 면	12,000 원
【우선권주장료】	0 건	0 원
【심사청구료】	7 항	333,000 원
【합계】	374,000 원	
【감면사유】	정부출연연구기관	
【감면후 수수료】	187,000 원	

【요약서】

【요약】

본 발명은 단결정이나 단결정 배향성을 지니는 금속표면에 전기도금되어 이축집합 조직을 갖는 합금 또는 금속 도금층 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 단결정 또는 이와 유사한 결정립 배열을 가지는 합금 또는 금속기판 위에 전기도금법에 의하여 이축집합 조직을 가지는 순금속 또는 합금층을 제조하는 것을 특징으로 하고 있으며, 상기 형성되는 이축집합조직의 도금층은 c축 배향의 피크 반가폭 값이 4도 이내이고, a축과 b축으로 이루어진 평면상에서의 결정립간의 미스오리엔테이션(Misorientation)이 ϕ -scan으로 측정한 피크의 반가폭 값이 5.2도 이내인 입방정 집합조직인 것을 특징으로 한다.

이와 같이, 본 발명을 통하여 기존의 공정과 달리 외력의 도움을 받지 않고 순수하게 전기도금법으로 기존 공정에 비하여 월등히 향상된 이축배향 조직을 지니는 금속 또는 합금층을 제조할 수 있게 됨으로서 초전도 선재 제조, 박막형 자성재료 등 광범위한 분야에 바로 적용할 수 있으므로 산업발전에 크게 기여할 것으로 기대된다.

【대표도】

도 1

【색인어】

이축집합조직, 단결정, 전기도금, 미스오리엔테이션, 결정배향성

【명세서】

【발명의 명칭】

단결정이나 단결정 배향성을 지니는 금속표면에 전기도금되어 이축집합조직을 갖는 합금 또는 금속 도금층 및 그 제조방법{PURE METAL OR ALLOY LAYER WITH BIAXIAL TEXTURE ELECTROPLATED ON THE SURFACE OF METAL WITH CRYSTAL ORIENTATION SIMILAR TO SINGLE CRYSTAL, MANUFACTURING METHOD THEREOF}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 재료의 결정립 배향에 따른 집합조직의 변화를 도시한 개념도;

도 2는 YBCO계 초전도 선재의 개략적 구조를 도시한 개념도;

도 3은 본 발명에 적용되는 전기도금법의 도금장치를 개략적으로 도시한 개략도;

도 4는 본 발명에 따른 단결정이나 단결정 배향성을 지니는 금속표면에 전기도금되어 이축집합조직을 갖는 합금 또는 금속 도금층의 제조방법에 의하여 제조된 도금층 및 단결정 도금모재에 대한 X-선 회절패턴도(2θ - θ scan);

도 5는 본 발명에 따른 단결정이나 단결정 배향성을 지니는 금속표면에 전기도금되어 이축집합조직을 갖는 합금 또는 금속 도금층의 제조방법에 의하여 제조된 도금층 및 단결정 도금모재에 대한 X-선 회절패턴도(ω -scan);

도 6a는 본 발명에 따른 단결정이나 단결정 배향성을 지니는 금속표면에 전기도금되어 이축집합조직을 갖는 합금 또는 금속 도금층 및 그 제조방법에 채용된 단결정 도금모재에 대한 (111)면의 XRD Pole Figure를 도시한 집합조직 분석도;

도 6b는 본 발명에 따른 단결정이나 단결정 배향성을 지니는 금속표면에 전기도금되어 이축집합조직을 갖는 합금 또는 금속 도금층 및 그 제조방법에 의하여 제조된 도금층에 대한 (111)면의 XRD Pole Figure를 도시한 집합조직 분석도;

도 7은 본 발명에 따른 단결정이나 단결정 배향성을 지니는 금속표면에 전기도금되어 이축집합조직을 갖는 합금 또는 금속 도금층 및 그 제조방법으로 제조된 도금층 및 단결정 도금모재에 대한 X선 회절패턴도(ϕ -scan);

도 8은 본 발명에 따른 단결정이나 단결정 배향성을 지니는 금속표면에 전기도금되어 이축집합조직을 갖는 합금 또는 금속 도금층 및 그 제조방법에 적용되는 원통형 음극을 사용한 연속도금공정용 설비를 도시한 개략도;

도 9는 본 발명에 따른 단결정이나 단결정 배향성을 지니는 금속표면에 전기도금되어 이축집합조직을 갖는 합금 또는 금속 도금층 및 그 제조방법에 적용되는 벨트형태의 음극을 사용한 연속도금공정용 설비를 도시한 개략도;

도 10은 본 발명에 따른 단결정이나 단결정 배향성을 지니는 금속표면에 전기도금되어 이축집합조직을 갖는 합금 또는 금속 도금층 및 그 제조방법에 적용되는 장선재 형태의 이축배향성 금속기판 위에 이축집합조직을 지니는 금속층을 도금하기 위한 설비를 도시한 개략도이다.

♣도면의 주요부분에 대한 부호의 설명♣

2:도금용액 3:전원공급장치 4:양극재료 5:원통형 음극재료

6:권취롤 7:벨트형 원통음극재료 10:장선재형 음극재료

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

- <15> 본 발명은 단결정이나 단결정 배향성을 지니는 금속표면에 전기도금되어 이축집합 조직을 갖는 금속도금층 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 단결정 또는 그와 유사한 배향성을 지니는 금속 또는 합금 표면을 음극으로 사용하는 전기도금법으로 제조되어 이축배향성을 지니는 금속이나 합금 도금층 및 그 제조방법에 관한 것이다.
- <16> 현존하고 있는 대부분의 금속재료는 결정의 집합체 즉 다결정의 형태로 존재하며, 일반적으로 다결정을 구성하고 있는 결정립들은 대부분 약간의 결정학적 배향성을 띄고 있다.
- <17> 도 1에는 판상의 재료 내부에 존재하는 결정립 배향의 형태에 대해 간략하게 도시하였다. 즉 도 1의 (가)는 결정립의 배향이 어느 방향에서도 존재하지 않는 재료 조직을 나타내는 반면, 도 1의 (나)에 있어서는 판재의 면에 수직한 방향으로 결정립들이 잘 배향되어 있으나 면에 평행한 방향으로 결정립의 배향성이 존재하지 않으며, 이러한 재료 조직을 1축배향성 집합조직(Uniaxial Texture)라고 한다.
- <18> 한편 도 1의 (다)는 판재의 면에 수직한 방향 뿐 아니라 평행한 방향으로도 결정립의 배향이 잘 이루어진 상태를 나타내며, 이를 이축집합조직(Biaxial Texture)라고 한다. 이러한 이축집합조직을 가지는 재료는 도1의 (라)에 도시된 단결정과 거의 유사한 배향을 가지는 것이 특징이다.

- <19> 재료의 집합조직은 재료의 기계적, 전기적 물성에 큰 영향을 미치며 배향성 제어를 위한 많은 노력이 진행되고 있다. 예를 들어 자화(Magnetization)도는 결정 방향에 따라 크게 변화하여 Fe계 판재의 경우 <100> 방향의 자화가 용이하다.
- <20> 이에 따라 변압기 등의 자기 코어 등에 응용하기 위해서 {110}<100> 또는 {100}<100> 배향을 지니는 규소강판이 제조되고 있다. 특히 전기강판의 자기손실 및 투자율은 배향조직의 향상에 의해 개선될 수 있으므로 전력기기의 중량 및 코일 전류 감소를 위해 집합조직의 향상에 대한 연구가 이루어지고 있다.
- <21> 또한 YBCO계 고온 초전도체 선재의 경우 전력 수송 특성이 초전도체 결정립의 배향에 의해 크게 변화하므로 높은 임계전류밀도(J_c)를 갖는 초전도 선재를 제조하기 위해서는 초전도체 결정립들이 높은 이축배향성을 지니고 배열되어야 한다.
- <22> 따라서 도 2에 나타낸 바와 같이 {100}<100> 배향의 고배향성 금속기판을 이용하여 초전도체의 결정립에 이축 배향성을 유도하려는 시도가 성공적으로 이루어지고 있다.
- <23> 현재 초전도 선재제조를 위해 요구되는 이축배향성 금속기판을 제조하기 위해 미국의 ORNL(Oak Ridge National Lab.)에서 개발한 RaBiTS(Rolling-assisted Biaxially Textured Substrate)공정이 주로 사용되고 있다.
- <24> RaBiTS 공정은 금속 모재의 압연 및 후열처리 공정을 통해 YBCO 초전도 선재용 이축배향성 기판을 제조하는 방법이다.
- <25> 이와 더불어 변압기, 모터 등의 자기 코어로 사용되는 방향성 전기강판의 경우에 있어서도 압연 및 후열처리하여 고배향성 집합조직을 유도하는 공정이 사용되고 있다.

- <26> 이와 같은 압연/후열처리 공정은 균일한 이축배향성을 지니는 기판의 대량생산이 가능하다는 장점을 지니고 있으나 압연 및 재결정화 열처리를 위한 대형 설비가 필요하며 균열발생, 두께 불균일 등 압연공정에 따른 문제로 일반적으로 $100\mu\text{m}$ 이하의 두께를 지니는 이축배향성 금속기판을 제조하는 것이 용이하지 않다.
- <27> 특히 초전도 선재를 모터, 자석 등의 대규모 전력 기기에 응용하기 위해서는 공학적 임계전류 밀도(J_c)가 높은 선재가 요구되므로 전류 수송에 실제로 참여하지 못하는 금속기판의 두께는 얇아져야 한다.
- <28> 이와 더불어 변압기 등 전력기기의 자기 코어에 응용되는 방향성 전기강판의 경우 교류에 의한 와전류 손실(Eddy Current Loss)이 강판 두께의 자승에 비례하므로 고효율화를 위해서는 두께가 얇고 균질한 판재가 요구된다.
- <29> 한편 금속기판에서 격자의 배향성은 압연 및 재결정화 공정 이외에도 전기 도금공정을 도입함으로써 실현할 수 있다. 만약 전기도금공정을 초전도 선재용 금속기판의 제조에 도입할 수 있다면 수많은 압연공정과 고온 열처리 공정을 거쳐야 하는 기존 공정에 비하여 낮은 공정 비용으로 간단히 이축배향성 기판을 연속적으로 제조할 수 있게 될 것이다.
- <30> 그러나 일반적으로 전기도금법을 이용하여 유도할 수 있는 배향성은 일축 배향성으로서 이를 통해 제조된 금속층의 집합조직은 섬유조직(Fiber Texture)을 가지게 된다.
- <31> 그러므로 대개 금속 도금층은 금속 격자의 c축에 대해서는 높은 배향성을 가지지만 a축이나 b축에 대해서는 배향성을 가지지 못한다는 것이 알려져 있다.

- <32> 그런데 최근 본 발명자들은 도금공정 중 외부 자기장을 인가하였을 때 이축배향성을 유도할 수 있다는 것을 보고하였다(대한민국 특허등록 제352976호, US Pat. No.6,346,181).
- <33> 이 공정에서는 도금조 내의 전극 위치와 자기장의 배치를 적절히 함으로써 이축 배향이 이루어진 전기 도금층을 얻을 수 있다는데 그 신규성이 있으나, 아직 기존의 압연/후열처리 공정으로 제조된 기판에 비하여 이축배향성의 정도가 떨어진다는 단점이 있다($\Delta \omega \sim 7^\circ$, $\Delta \phi \sim 21^\circ$).
- <34> 그러나 본 발명에서 제공하는 단결정 또는 이와 유사한 배향성을 지니는 금속 또는 합금 음극을 사용하여 제조되어 이축배향성을 지니는 금속 또는 합금층은 $\Delta \omega \sim 4^\circ$, $\Delta \phi \sim 5.2^\circ$ 로서 기존의 전기도금법은 물론 압연/후열처리 공정을 통해서 제조된 금속층에 비해서도 월등히 우수한 이축배향성을 지닌다.
- <35> 따라서 본 발명은 기존의 전기도금법이나 압연/후열처리 공정에 비하여 더욱 우수한 이축집합조직을 가지는 금속층을 제조할 수 있으므로 자성재료 및 초전도체 응용 등의 분야에서 상당한 파급효과를 일으킬 것이다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <36> 상기한 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 적절한 도금욕을 이용하여 단결정 또는 이와 유사한 배향성을 지니는 합금 또는 순금속 음극기판 위에 수십 μm 이하의 두께를 가지면서, 상기 단결정이나 단결정 배향성을 지니는 순금속 또는 합금표면에 전기도금되어 이축집합조직을 갖는 단결정이나 단결정 배향성을 지니는 금속표면에 전기도금되어

이축집합조직을 갖는 합금 또는 금속 도금층 및 그 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

【발명의 구성 및 작용】

<37> 상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 단결정 또는 이와 유사한 결정립 배열을 가지는 합금 또는 금속기판 위에 직류 전기도금법(DC법), 펄스전류 전기도금법(PL법) 및 PR법(Periodic Reverse Current Plating)과 같은 전기도금법에 의하여 상기 합금 또는 금속기판 위에 형성되는 이축집합조직의 도금층을 제조하는 것을 특징으로 하는 단결정이나 단결정 배향성을 지니는 금속표면에 전기도금되어 이축집합조직을 갖는 합금 또는 금속 도금층의 제조방법을 제공한다.

<38> 또한, 본 발명은 상기 도금층이 전기도금되는 도금액이 황산니켈 100~400g/ℓ, 염화니켈 0~70g/ℓ, 붕산 20~80g/ℓ, 황산나트륨 0~50g/ℓ, 텅스텐산나트륨 0~10g/ℓ, 염화코발트 0~10g/ℓ로 구성되면서, pH 1.5~7이고 온도가 50~80℃인 것을 특징으로 하는 단결정이나 단결정 배향성을 지니는 금속표면에 전기도금되어 이축집합조직을 갖는 합금 또는 금속 도금층의 제조방법을 제공하게 되며,

<39> 또한, 본 발명은 상기 직류 전기도금법(DC법)으로 도금되는 도금층이 상기 도금액 속에서 직류 3~20A/dm²의 음극전류밀도로 하여 (001)면의 배향도(TF)가 0.97 이상인 것을 특징으로 하는 단결정이나 단결정 배향성을 지니는 금속표면에 전기도금되어 이축집합조직을 갖는 합금 또는 금속 도금층의 제조방법을 제공한다.

<40> 또한, 본 발명은 상기 펄스전류 전기도금법(PL법)으로 도금되는 도금층이 상기 도금액 속에서 직류 3~20A/dm²의 음극전류밀도로 하고, 1~100msec의 음극전류

시간과 1~100msec의 휴지시간으로 하여 (001)면의 배향도(TF)가 0.97 이상인 것을 특징으로 하는 단결정이나 단결정 배향성을 지니는 금속표면에 전기도금되어 이축집합조직을 갖는 합금 또는 금속 도금층의 제조방법을 제공하게 되며,

<41> 또한, 본 발명은 상기 PR법(Periodic reverse current plating)으로 도금되는 도금층은 상기 도금용액 속에서 직류 3~20A/dm²의 음극전류밀도로 하고, 1~100msec의 음극전류시간과 1~100msec의 양극전류시간으로 하여 (001)면의 배향도(TF)가 0.97 이상인 것을 특징으로 하는 단결정이나 단결정 배향성을 지니는 금속표면에 전기도금되어 이축집합조직을 갖는 합금 또는 금속 도금층의 제조방법을 제공한다.

<42> 한편, 본 발명은 상기 도금층은 단결정 또는 그와 유사한 이축 배향성을 지니는 금속 또는 합금표면에 전기도금되어 이축집합조직을 갖는 것을 특징으로 하는 단결정이나 단결정 배향성을 지니는 금속표면에 전기도금되어 이축집합조직을 갖는 합금 또는 금속 도금층을 제공하며,

<43> 또한, 본 발명은 단결정 또는 이와 유사한 결정립 배열을 가지는 합금 또는 금속기판 위에 전기도금법에 의하여 상기 합금 또는 금속기판의 배향성과 수직방향으로 형성되는 이축집합조직의 도금층은 c축 배향의 미소오리엔테이션(Misorientation)이 θ -rocking curve로 측정한 피크의 반가폭 값이 8도 이내이고, a축과 b축으로 이루어진 평면상에서의 결정립간의 미소오리엔테이션(Misorientation)이 ϕ -scan으로 측정한 피크의 반가폭 값이 15도 이내인 입방정 집합조직인 것을 특징으로 하는 단결정이나 단결정 배향성을 지니는 금속표면에 전기도금되어 이축집합조직을 갖는 합금 또는 금속 도금층을 제공하게 된다.

<44> 이하, 본 발명의 구성을 상세하게 설명한다.

- <45> 먼저, 단결정 배향성을 지니는 금속표면에 전기도금되어 이축집합조직을 갖는 금속 도금층의 도금공정에 대하여 상세하게 설명하면 다음과 같다.
- <46> 본 발명이 포함하는 도금공정은, 도 3에 도시된 바와 같이, 양극(4)과 음극(1)을 도금액(2)에 담그고 적절한 전류공급장치(3)를 이용하여 음극 위에 금속층을 성장시키는 공정으로 이루어져 있다.
- <47> 이때 양극(4)과 음극(1) 간의 거리가 짧을수록 성장된 금속층의 배향성은 향상되며, 이는 양극(4)과 음극(1) 사이의 전기장이 전극간 거리가 짧을수록 균일해 지기 때문이다.
- <48> 상기와 같은 도금공정에서 이용되는 도금액은 황산니켈(NiSO_4) 100~400g/ℓ, 염화니켈(NiCl_2) 0~70g/ℓ, 붕산 20~80g/ℓ, 황산나트륨(Na_2SO_4) 0~50g/ℓ, 텅스텐산나트륨(NaWO_3) 0~10g/ℓ, 염화코발트(CoCl_2) 0~10g/ℓ 으로 이루어진 수용액이다.
- <49> 상기 도금액의 pH는 1.5~5가 적당하나 2~4에서 가장 우수한 (100)배향성을 지니는 한편, 도금액의 온도는 50~80℃가 적당하다.
- <50> 상기와 같은 전기도금으로 형성된 도금층의 두께는 10~300μm 내에서 자유로이 조절할 수 있으며, 양극재료로서는 99% 이상의 높은 순도를 지니는 니켈판이 사용되었으며, 음극재료로는 단결정이나 그에 가까운 배향성을 가지는 금속판이라면 어느 것이든 이용 가능하다.
- <51> 특히 음극재료로는 Ni, Cu, Fe 등의 단결정이나 압연 및 재결정화 공정을 통해 이축배향된 금속판이 사용될 수 있으며, 도금방식은 직류 전기도금법(DC법), 펄스전류도금법(PC법), PR법(Predicted Reverse Current) 등이 모두 적용 가능하다.

<52> 상기한 각각의 도금방식에 따라 공정조건은 약간의 차이가 있으나, 상기 각각의 도금방식에 적용되는 평균전류밀도는 세 방식 모두 공히 3~20A/dm²이며, PC법의 경우 음극전류시간이 1~100msec이고, 휴지시간이 1~100msec이다.

<53> 한편, PR법의 경우 음극전류시간이 1~100msec이고, 양극전류시간이 1~100msec이다.

<54> 상기와 같은 도금공정에 의하여 기관 위에 도금된 도금층의 특성은 아래와 같이 측정되었다.

<55> 즉, 집합조직을 이용하여 원하는 특성을 얻기 위해서는 각 결정립간의 미스오리엔테이션(Misorientation) 각도가 충분히 작아야 한다.

<56> 이러한 집합조직의 특성평가는 X-선 회절법을 이용하였으며, 2 θ - θ scan으로부터 도금면에 대하여 수직 방향의 배향도를 측정하였다.

<57> 수직 방향의 배향도(Texture Fraction; TF)는 다음 수식식 1에 따라 회절 피크의 적분강도비를 이용하여 정량화 하였다.

<58>

$$TF = \frac{[I_{200} / \sum_{hkl} I_{hkl}]_{measured}}{[I_{200} / \sum_{hkl} I_{hkl}]_{powder}}$$

【수식식 1】

<59> c축 방향의 Misorientation 정도는 θ -rocking curve를 측정하여 피크의 반가폭을 구하여 판단하였으며, 이때 피크의 반가폭은 θ -rocking curve를 Gaussian Function으로 피팅(Fitting)하여 구하였다.

<60> 한편 입방정 집합조직의 발생은 (111) 극점(Pole)에서의 극점도(Pole Figure)를 측정하여 확인하였고, 경사각(Tilt Angle; ψ)이 54.7도인 곳에서 ϕ -scan을 행한 뒤 그

반가폭을 측정하여 a축과 b축으로 이루어진 평면에서의 결정립의 Misorientations를 평가하였다.

<61> 이때 피크의 반가폭은 ϕ -scan으로부터 구한 피크(Peak)들을 Gaussian Function으로 피팅(Fitting)하고 평균값 및 표준편차를 구하였다.

<62> 이하, 바람직한 실시예를 통하여 본 발명의 작용을 상세하게 설명한다.

<63> [실시예 1]

<64> 다음과 같은 도금공정으로 니켈 (100)단결정 기판에 Ni 도금을 실시하였다.

<65> 즉, 양극재료되는 99% 이상의 고순도 Nickel 판을 채용하고, 음극재료로는 (100)의 배향성을 지니는 Ni 단결정을 적용하였다.

<66> 도금용액 조성은 황산니켈 250 g/ℓ, 염화니켈 15 g/ℓ, 붕산 15 g/ℓ로 하였으며, 도금온도는 60℃, 도금방식은 페리오딕 역전류 도금법(Preodic Reverse Current; PR법)으로 하여 평균전류밀도는 5 A/dm²로 일정하게 유지하였다.

<67> 상기와 같은 도금조건으로 약 50μm의 도금층을 제조하였으며, 도금층의 결정배향을 분석하여 하기 표 1에 나타내었다.

<68>

【표 1】

도금방식	PR법
양극재료(도금재)	고순도 니켈
음극재료(기판재)	니켈 (100)단결정
도금층 두께	50 μ m
결정배향성(TF)	0.98
θ -rocking curve 반가폭	3.9도
ϕ -scan 반가폭	5.19도

<69> 위와 같은 조건에서 얻어진 Ni 도금층에 대하여 X-선 회절패턴(X-ray Diffraction Pattern)을 측정한 결과를 도 4에 도시하였으며, (001) 피크가 뚜렷하게 발달되어있는 것을 확인할 수 있었고, 도금면에 대하여 수직방향의 배향성(TF)은 거의 0.98로서 매우 우수하였다.

<70> 한편 (001)면의 c축 정렬도를 알아보기 위하여 θ -rocking curve를 측정한 결과는 도 5에 도시하였으며, 이때 이 피크의 반가폭은 3.9도로 나타났으며, 2축 집합조직화를 알아보기 위하여 (111) 극점도(Pole Figure)를 측정한 결과는 도 6에 도시하였다.

<71> 도 6b는 상기와 같은 조건으로 도금된 도금층에 대하여 (111) 극점에서의 극점도를 측정한 것이다. 도6b에 도시한 바와 같이 Ni 도금층의 극점도에서는 도 6a에 도시한 단결정 Ni의 (111) 극점도에서와 마찬가지로 원점으로부터 ψ 각이 54.7도인 지점에 강한 등고선이 나타났고,

<72> 이것이 ϕ 각이 90도 간격으로 나타나있는 것으로부터 {100}<100> 배향된 입방정 집합조직이 발달한 것을 확인하였다.

<73> 또한 ψ 각 54.7도로부터 측정된 도 7의 ϕ -scan에서 Ni 도금층에 대한 반가폭은 5.19도인 것으로 나타났다.

<74> [실시예 2]

<75> 실시예 2에서는 니켈도금의 양극재료로 고순도 Nickel 판이 적용되었고, 음극재료로는 고순도의 구리(Cu) (100) 단결정재료가 채용되었다.

<76> 도금용액의 조성은 황산니켈 250 g/ℓ, 염화니켈 35 g/ℓ, 붕산 55 g/ℓ로 조성하였으며, 도금온도는 60℃, 도금두께 50 μ m이었으며, 도금방식은 직류전류 도금법(DC법)으로 하여 평균전류밀도가 4A/dm²로 유지되도록 하였다.

<77> 상기와 같은 도금조건으로 약 50 μ m의 도금층을 제조하였으며, 도금층의 결정배향을 분석하여 하기 표 2에 나타내었다.

<78> 【표 2】

도금방식	DC법
양극재료(도금재)	고순도 니켈
음극재료(기판재)	구리 (100)단결정
도금층 두께	50 μ m
결정배향성(TF)	0.97
θ -rocking curve 반가폭	4.2도
ϕ -scan 반가폭	6.3도

<79> [실시예 3]

<80> 다음과 같은 도금조건으로 니켈 (100)단결정 기판 위에 Ni-Co도금을 직류전류 도금법(DC법)으로 실시하였으며, Co 성분은 염화코발트(CoCl_2) 성분을 도금액에 조성하여 첨가시켰다.

<81> 여기서 양극재료로는 고순도 Nickel 판을 사용하였으며, 음극재료로는 Ni (100)단결정재료를 기판으로 채용하였다.

<82> 도금용액의 조성은 황산니켈 350 g/l, 염화니켈 25 g/l, 붕산 55 g/l, 염화코발트 5 g/l로 하였으며, 도금액의 온도는 70°C 로 유지함과 동시에 평균전류밀도를 $5\text{A}/\text{dm}^2$ 로 유지하였다.

<83> 상기와 같은 도금조건으로 약 $80\mu\text{m}$ 의 도금층을 제조하였으며, 도금층의 결정배향을 분석하여 하기 표 3에 나타내었다.

<84> 【표 3】

도금방식	DC법
양극재료(도금재)	고순도 니켈(Ni-Co)
음극재료(기판재)	니켈 (100)단결정
도금층 두께	$80\mu\text{m}$
결정배향성(TF)	0.97
θ -rocking curve 반가폭	7.2도
ϕ -scan 반가폭	10.3도

<85> [실시예 4]

- <86> 다음과 같은 조건으로 Ni-W 도금을 하였다. 이 때 양극재료로는 고순도 Ni 판을 이용하였으며, 도금층이 형성되는 음극 기판재료로는 구리 (Cu) (100) 단결정재료를 채용하였다.
- <87> 도금용액의 조성은 황산니켈 250 g/ℓ, 붕산 50 g/ℓ, 황산나트륨 50g/ℓ, 텅스텐 산나트륨(NaWO_3) 10g/ℓ 으로 조성하였으며, 여기서 NaWO_3 은 도금층이 W 성분이 도금층에 함유되도록 하기 위하여 조성되는 것이다.
- <88> 도금공정시 도금액의 온도는 약 60℃를 유지하였으며, 도금방식은 페라오딕 역전류 도금법(PR법)으로 하여 도금층을 형성하였으며, 이때 평균전류밀도는 8 A/dm²으로 유지하였다.
- <89> 상기와 같은 도금조건으로 도금된 도금층의 결정배향성을 분석하여 하기 표 4에 나타내었다.

<90> 【표 4】

도금방식	PR법
양극재료(도금재)	고순도 니켈(Ni-W)
음극재료(기판재)	구리 (100)단결정
도금층 두께	70 μm
결정배향성(TF)	0.96
θ -rocking curve 반가폭	4.9도
ϕ -scan 반가폭	8.3도

<91> [실시예 5]

<92> 실시예 5에서는 양극재료로 고순도 Nickel 판을 이용하고, 도금층이 형성되는 음극 기판재료로는 2축배향성 니켈 기판($\{100\}$ <100> 배향)을 채용하였다.

<93> 도금용액 조성은 황산니켈 250 g/l, 염화니켈 15 g/l, 붕산 15 g/l로 조성하였으며, 도금액의 온도 60℃로 하여 페리오딕 역전류도금법(PR법)으로 평균전류밀도 5 A/dm²가 되도록 도금을 실시하였다.

<94> 상기와 같은 도금조건으로 형성된 도금층의 결정배향성을 분석하여 하기 표 5에 나타내었다.

<95> 【표 5】

도금방식	PR법
양극재료(도금재)	고순도 니켈(Ni)
음극재료(기판재)	2축배향성($\{100\}$ <100> 배향) 니켈
도금층 두께	50 μ m
결정배향성(TF)	0.96
θ -rocking curve 반가폭	6.9도
ϕ -scan 반가폭	11.3도

<96> [실시예 6]

<97> 실시예 6에서는 양극재료로 고순도 Nickel 판을 이용하고, 도금층이 형성되는 음극 기판재료로는 이축배향성 Fe-Si 기판($\{100\}$ <100> 배향)을 채용하여 직류 도금법(DC법)으로 전기도금을 실시하였다.

<98> 여기서 도금용액의 조성은 황산니켈 250 g/ℓ, 염화니켈 35 g/ℓ, 붕산 55 g/ℓ 으로 조성하였으며, 도금액의 온도를 60℃로 유지하면서, 평균전류밀도 4A/dm²로 유지하였다.

<99> 상기와 같은 도금조건으로 도금된 도금층의 결정배향성을 분석하여 표 6에 나타내었다.

<100> 【표 6】

도금방식	DC법
양극재료(도금재)	고순도 니켈(Ni)
음극재료(기판재)	2축배향성({100}<100> 배향) Fe-Si
도금층 두께	50μm
결정배향성(TF)	0.98
θ-rocking curve 반가폭	5.1도
φ-scan 반가폭	8.6도

<101> [실시예 7]

<102> 실시예 7에서는 양극재료로 고순도 Nickel 판을 이용하고, 도금층이 형성되는 음극 기판재료는 이축배향성 니켈기판({100}<100> 배향)을 채용하여 직류 도금법(DC법)으로 전기도금을 실시하였다.

<103> 여기서 도금용액의 조성은 황산니켈 350 g/ℓ, 염화니켈 25 g/ℓ, 붕산 55 g/ℓ, 염화코발트 5 g/ℓ 으로 조성하였으며, 도금액의 온도를 70℃로 유지하면서, 평균전류밀도 5A/dm²로 유지하였다.

<104> 상기와 같은 도금조건으로 도금된 도금층의 결정배향성을 분석하여 표 7에 나타내었다.

<105> 【표 7】

도금방식	DC법
양극재료(도금재)	고순도 니켈(Ni)
음극재료(기판재)	2축배향성($\{100\}$ <100> 배향) 니켈
도금층 두께	80 μ m
결정배향성(TF)	0.95
θ -rocking curve 반가폭	7.9도
ϕ -scan 반가폭	13.2도

<106> [실시예 8]

<107> 실시예 8에서는 양극재료로 고순도 Ni 판을 이용하고, 도금층이 형성되는 음극기판 재료는 이축배향성 Fe-Si 기판($\{100\}$ <100> 배향)을 채용하여 페리오딕 역전류도금법(PR 법)으로 전기도금을 실시하였다.

<108> 여기서 도금용액의 조성은 황산니켈 250 g/ℓ, 붕산 50 g/ℓ, 황산나트륨 50g/ℓ, NaWO₃ 10g/ℓ 으로 조성하였으며, 도금액의 온도를 60℃로 유지하면서, 평균전류밀도 8 A/dm²로 유지하였다.

<109> 상기와 같은 도금조건으로 도금된 도금층의 결정배향성을 분석하여 표 8에 나타내었다.

<110>

【표 8】

도금방식	DC법
양극재료(도금재)	고순도 니켈(Ni)
음극재료(기판재)	2축배향성({100}<100> 배향) Fe-Si
도금층 두께	70 μ m
결정배향성(TF)	0.98
θ -rocking curve 반가폭	6.2도
ϕ -scan 반가폭	9.3도

<111> [실시예 9]

<112> 본 발명에서 제시한 공정은 장선재 형태의 이축배향성을 지니는 금속층 제조에도 응용될 수 있다. 도 8에는 이축집합조직을 가지는 금속판재의 장선재화를 위한 연속도금 장치를 개략적으로 도시하여 나타내었다.

<113> 전체 도금공정은 도금용액(2) 내에 양극(4)과 원통형 음극(5)을 설치하고 도금공정 중에 원통형 음극을 회전시켜 표면에 이축집합조직을 지니는 금속층을 형성시킨 후 박리하여 권취 릴(Take-Up Reel; 6)로 감는 공정으로 이루어져 있다.

<114> 이때 도금층에 이축집합조직을 유도하기위하여 원통형 음극(5)의 표면은 이축배향성을 가지는 금속판재 또는 단결정으로 이루어져 있다.

<115> 그리고 두 전극 사이에 균일한 전기장을 형성시키기 위하여 곡면 형태의 양극(4)을 사용하는 한편, 원통형 음극(5)의 회전속도, 전류 크기 등을 조절하여 형성되는 도금층의 두께 및 결정성을 제어할 수 있으며, 이러한 연속도금공정은 다양한 형태로 변형될 수 있다.

<116> [실시예 10]

<117> 본 실시예는 실시예 9의 한 변형이다. 도 9에는 본 실시예의 개략도를 도시하였다. 전체 도금공정은 도금용액(2) 내에 양극(4)과 벨트 형태의 원통음극(7)을 설치하고 도금 공정 중에 벨트 형태의 원통음극(7)을 적절한 회전시켜 표면에 이축집합조직을 지니는 금속층을 형성시킨 후 박리하여 권취 릴(Take-Up Reel; 6)로 감는 공정으로 이루어져 있다.

<118> 이때 도금층에 이축집합조직을 유도하기위하여 벨트형 음극(7)의 표면은 이축배향성을 가지는 금속판재 또는 단결정으로 이루어져 있다.

<119> [실시예 11]

<120> 본 실시예는 실시예 9 및 실시예 10과 달리 장선재 형태의 이축배향성 판재 위에 전기도금법을 이용하여 원하는 이축배향형 금속층을 형성시키는 방법이다. 도 10에는 본 실시예에 대한 장치 개략도를 도시하였으며, 전체 도금공정은 도금용액(2), 양극(4) 및 준비 릴(8)에 감겨 있던 장선재 형태의 이축배향성 판재(9) 및 전류공급장치(3)로 구성된다.

<121> 본 실시예에서는 이축배향형 금속층이 이축집합조직을 가지는 장선재 형태의 음극(10) 표면에 형성되는 공정으로 이루어지며, 이때 이축배향 집합조직을 가지는 도금층이 표면에 형성된 장선재(9)는 맞은 편 권취 릴(6)에 감기게 된다.

<122> 이러한 도금공정을 이용하여 장선재 형태의 판재 위에 바라는 이축배향형 금속층을 원하는 두께로 제조할 수 있다.

【발명의 효과】

<123> 상술한 바와 같이, 본 발명은 전기도금법으로 기존공정에 비하여 월등한 집합도를 나타내는 2축 집합조직을 지닌 금속 및 합금 도금층을 제조함으로써 YBCO 초전도 선재를 제조하기 위한 기판 또는 박막형 자성재료 등으로 제공할 수 있고, 여러 번의 냉간압연 및 고온 열처리를 요구하지 않으므로 공정비용과 시설비 및 생산속도 면에서의 우월성을 가지고 있음은 물론, 외력의 도움을 받지 않고 순수하게 전기도금법으로 이축배향 조직을 제조할 수 있게 됨으로서 전기도금 기술을 한단계 발전시킬 수 있는 효과가 있다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

단결정 또는 이와 유사한 결정립 배열을 가지는 합금 또는 금속기판 위에 직류 전기도금법(DC법), 펄스전류 전기도금법(PL법) 및 PR법(Periodic Reverse Current Plating)과 같은 전기도금법에 의하여 상기 합금 또는 금속기판 위에 형성되는 이축집합조직의 도금층을 제조하는 것을 특징으로 하는 단결정이나 단결정 배향성을 지니는 금속표면에 전기도금되어 이축집합조직을 갖는 합금 또는 금속 도금층의 제조방법.

【청구항 2】

청구항 1에 있어서,

상기 도금층이 전기도금되는 도금액은 황산니켈 100~400g/ℓ, 염화니켈 0~70g/ℓ, 붕산 20~80g/ℓ, 황산나트륨 0~50g/ℓ, NaWO_3 0~10g/ℓ, 염화코발트 0~10g/ℓ로 구성되면서, pH 1.5~7이고 온도가 50~80℃인 것을 특징으로 하는 단결정이나 단결정 배향성을 지니는 금속표면에 전기도금되어 이축집합조직을 갖는 합금 또는 금속 도금층의 제조방법.

【청구항 3】

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 직류 전기도금법(DC법)으로 도금되는 도금층은 상기 도금용액 속에서 직류 3~20A/dm²의 음극전류밀도로 하여 (001)면의 배향도(TF)가 0.97 이상인 것을 특징으로 하는 단결정이나 단결정 배향성을 지니는 금속표면에 전기도금되어 이축집합조직을 갖는 합금 또는 금속 도금층의 제조방법.

【청구항 4】

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 펄스전류 전기도금법(PL법)으로 도금되는 도금층은 상기 도금용액 속에서 직류 3~20A/dm²의 음극전류밀도로 하고, 1~100msec의 음극전류시간과 1~100msec의 휴지시간으로 하여 (001)면의 배향도(TF)가 0.97 이상인 것을 특징으로 하는 단결정이나 단결정 배향성을 지니는 금속표면에 전기도금되어 이축집합조직을 갖는 합금 또는 금속 도금층의 제조방법.

【청구항 5】

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 PR법(Periodic reverse current plating)으로 도금되는 도금층은 상기 도금용액 속에서 직류 3~20A/dm²의 음극전류밀도로 하고, 1~100msec의 음극전류시간과 1~100msec의 양극전류시간으로 하여 (001)면의 배향도(TF)가 0.97 이상인 것을 특징으로 하는 단결정이나 단결정 배향성을 지니는 금속표면에 전기도금되어 이축집합조직을 갖는 합금 또는 금속 도금층의 제조방법.

【청구항 6】

단결정 또는 그와 유사한 이축 배향성을 지니는 금속 또는 합금표면에 전기도금되어 이축집합조직을 갖는 것을 특징으로 하는 단결정이나 단결정 배향성을 지니는 금속표면에 전기도금되어 이축집합조직을 갖는 합금 또는 금속 도금층.

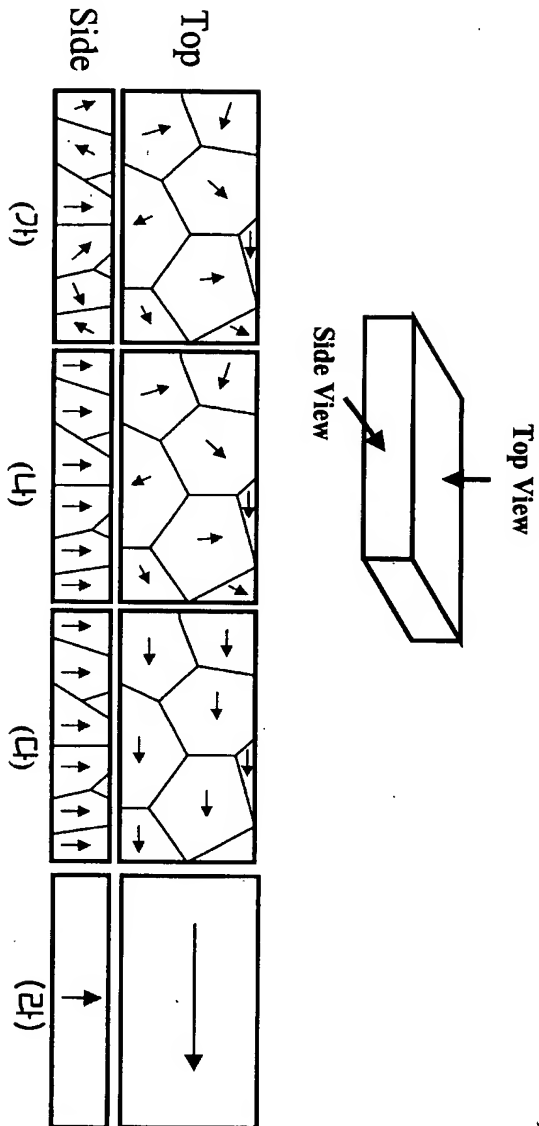
【청구항 7】

청구항 6에 있어서,

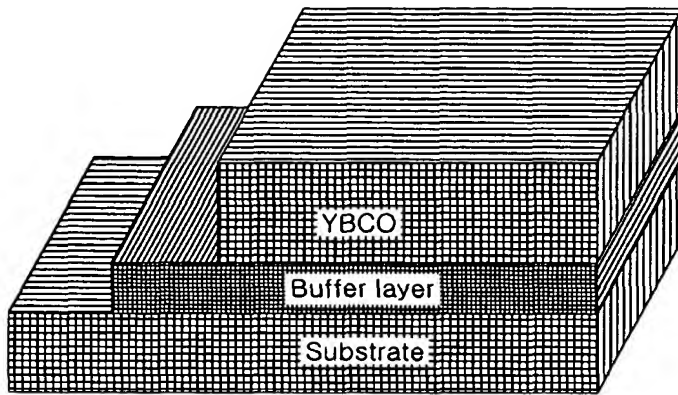
상기 도금층은 c축 배향의 미소오리엔테이션(Misorientation)이 θ -rocking curve로 측정한 피크의 반가폭 값이 8도 이내이고, a축과 b축으로 이루어진 평면상에서의 결정립간의 미소오리엔테이션(Misorientation)이 ϕ -scan으로 측정한 피크의 반가폭 값이 15도 이내인 입방정 집합조직인 것을 특징으로 하는 단결정이나 단결정 배향성을 지니는 금속표면에 전기도금되어 이축집합조직을 갖는 합금 또는 금속 도금층.

【도면】

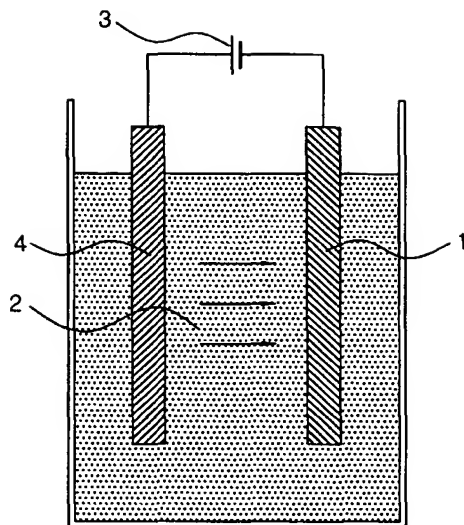
【도 1】



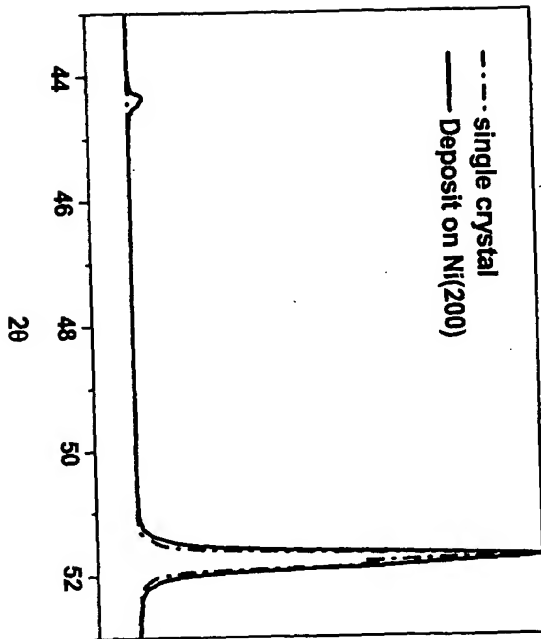
【도 2】



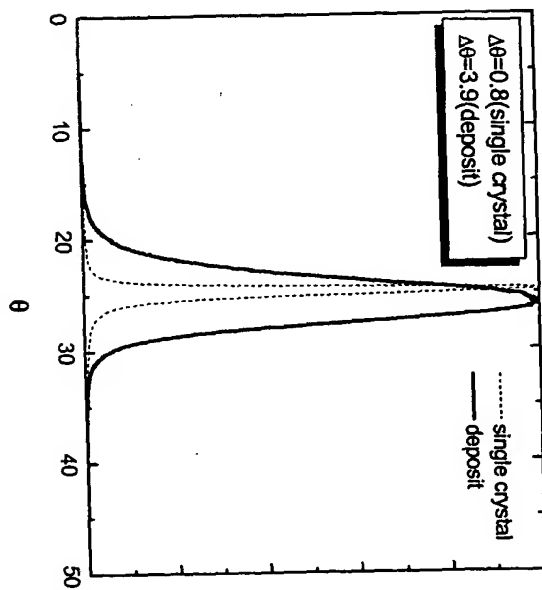
【도 3】



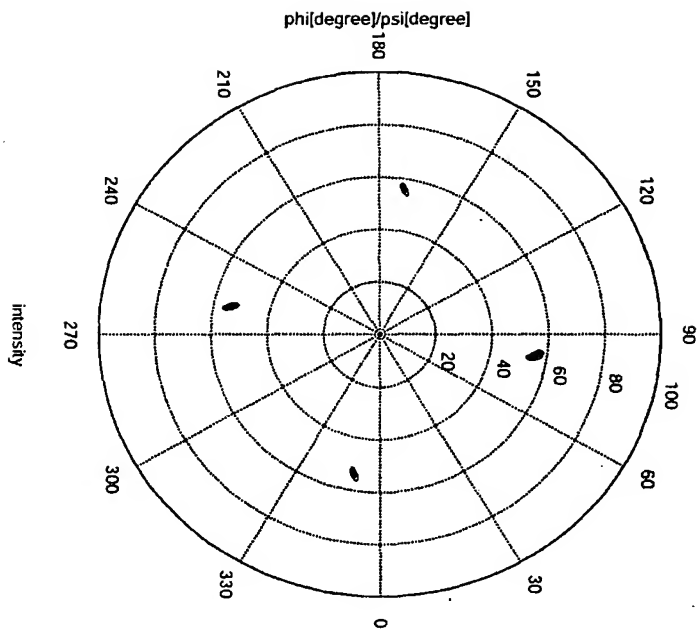
【도 4】



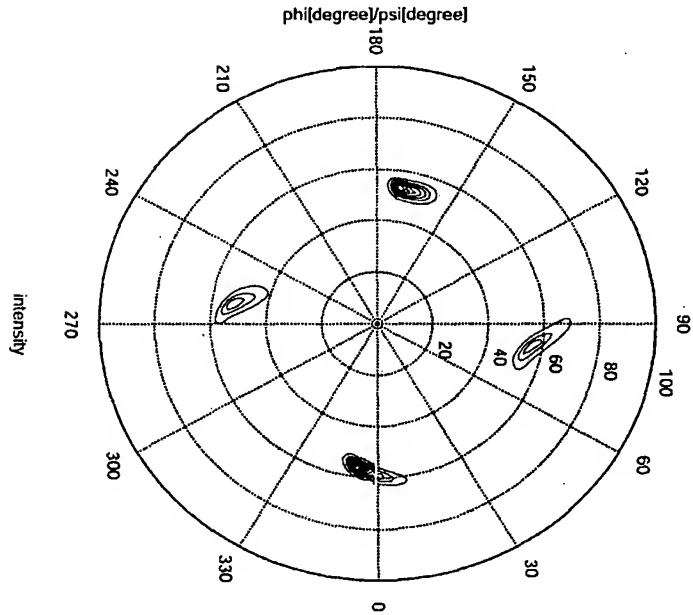
【도 5】



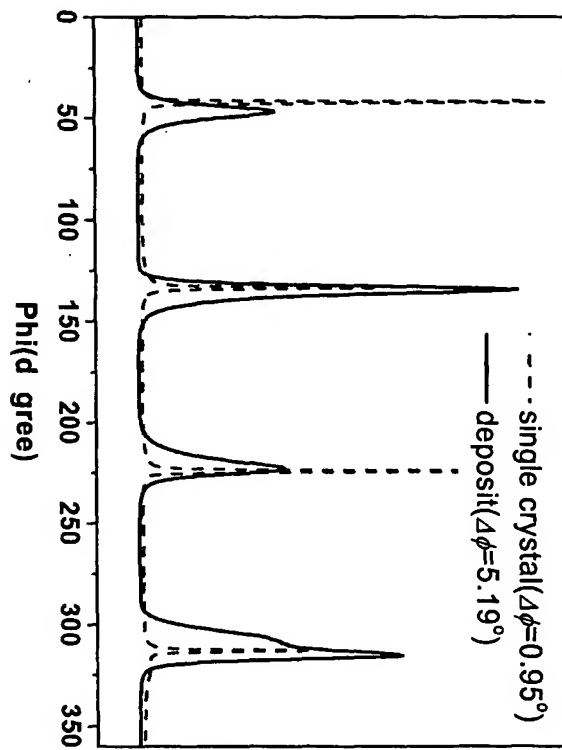
【도 6a】



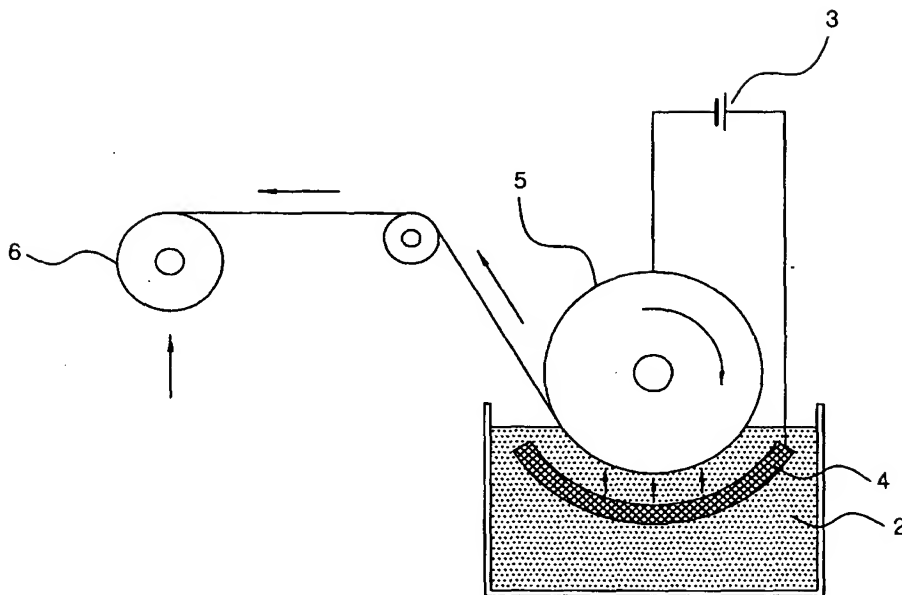
【도 6b】



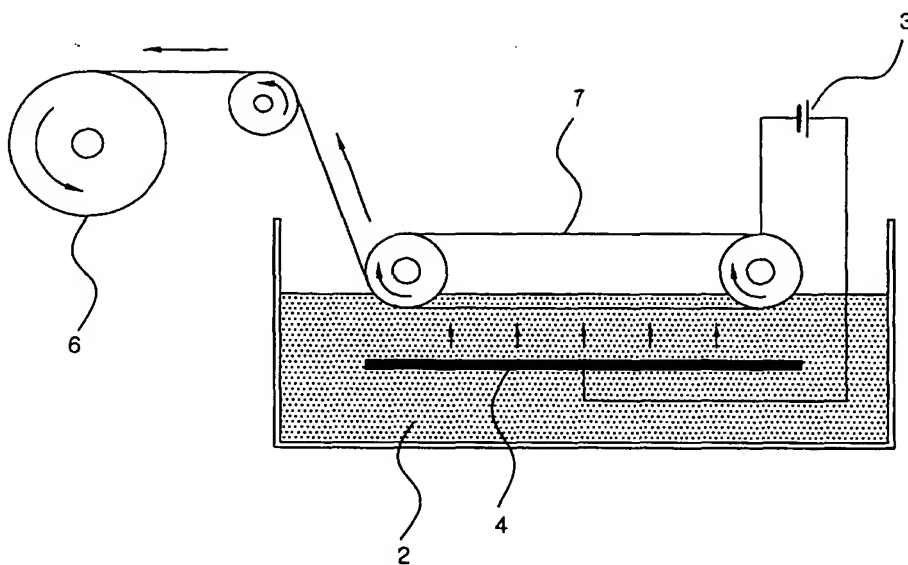
【도 7】



【도 8】



【도 9】



【도 10】

